柠檬酸有机废水的生化处理研究

饶汉东　韩永锋　羡　永

(机电部北方设计研究院环保所，石家庄 050021)

摘要　采用柠檬酸废水 → 培养饲料酵母 → 可溶化槽 → 光合细菌 (PSB) 槽 → 活性污泥工艺流程处理柠檬酸废水，实验结果表明，技术可行：原废水中 COD_{Cr} 和 BOD_5 的总去除率达 98% 以上，达国家 GB8978-88 排放标准；干酵母获得率 1.0–1.2%，蛋白质含量 46.58%；COD_{Cr} 负荷达 6kg/(m^3·d)；TVA 利用率达 95% 以上．本实验还筛选到对高浓度有机废水具较高同化能力的 PSB 混合菌种．

关键词　柠檬酸废水，PSB，生化处理．

国内生产柠檬酸的主要原料是薯干粉，生产过程中排放的废水有机物浓度高、水量大、水质成分复杂，严重污染周围环境．日本自 60 年代起便开展利用 PSB 法处理高浓度有机废水的试验研究，先后成功地对食品、淀粉、粪尿、皮革等废水进行处理，并建立了日处理几十至几千 t 废水的大中型实用系统．近年来南朝鲜、美国、澳大利亚、台湾等地也先后开展了这方面的研究工作．我国从 50 年代就对 PSB 进行了基础理论的研究，但应用研究起步较晚．近几年华东师范大学、上海交通大学、山西大学和太原工业大学等陆续进行了用 PSB 处理高浓度有机废水的试验研究，均取得一定成绩．

鉴于柠檬酸废水水质复杂，处理难度大，我们进行了全流程综合治理的试验，并达到了预期效果．

1　实验条件

1.1　废水来源及水质水量

(1) 废水来源　废水取自柠檬酸发酵液经碳酸钙中和抽滤后的中和废水．

(2) 水质水量　每生产 1t 柠檬酸产品一般产生约 8.0–10.0t 中和废水，水质如下表．

表 1　中和废水水质

COD_{Cr}(mg/L)	BOD_5(mg/L)	残糖 (%)	pH	水温 (℃)
25000–50000	13000–25000	1.0–2.0	5.0–5.5	60–65

该废水 COD_{Cr} 浓度变化幅度较大，与柠檬酸生产工艺控制有很大关系．

1.2　工艺流程

工艺流程见图 1．

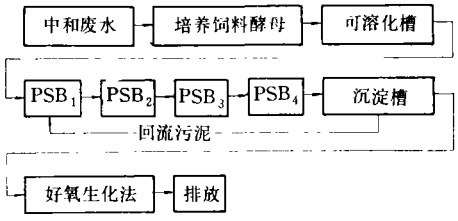

图 1　处理流程

首先以中和废水培养饲料酵母，处理废水的同时生产副产物——菌体蛋白，作为一级生化处理可去除 50% 以上 COD_{Cr}，具有一定的经济效益．培养酵母后的二次废水经可溶化槽后进入 PSB 槽作为二级生化处理．PSB 槽分别为 PSB_1、PSB_2、PSB_3 和 PSB_4．从 PSB_4 出水之沉淀污泥回流至 PSB_1，回流量为进水量的 10%．PSB 槽出水经活性污泥深度处理后即可排放．

1.3　各级供试菌种来源

(1) 酵母菌种，自行筛选．

(2) 可溶化菌种，自行培养驯化．

1992 年 11 月 4 日收到修改稿。

(3) PSB 菌种，自行筛选.

1.4 分析方法

(1) COD_{Cr} 原水、可溶化进出水均采用重铬酸钾法测定. 为了适应试验需要，加快进度，对 PSB 段、好氧生化处理后的出水采用经与重铬酸钾法校验了的快速比色法测定.

(2) BOD_5 5 日生化需氧量法测定.

(3) 挥发酸 按常规方法测定.

(4) pH 值 精密试纸法.

(5) PSB 污泥干重 120 ℃烘干至恒重称量.

2 试验内容和结果

2.1 利用柠檬酸中和废水培养饲料酵母的试验

2.1.1 工艺流程

采用敞口间歇发酵法. 酵母种子从斜面逐级扩大，由三角瓶转入种子罐，然后转入发酵罐. 工艺流程见图 2.

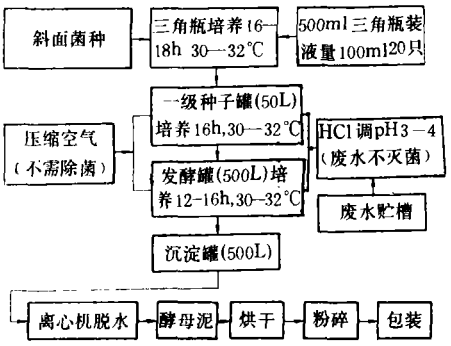

图 2 酵母培养工艺流程

2.1.2 各级发酵条件控制

(1) 摇瓶种子培养 500ml 三角瓶装废水 100ml, 不灭菌, 废水用盐酸调 pH3–4, 投加 0.3% 氮源和 0.03% 磷源，接入斜面菌悬液，控制温度 30–32 ℃，敞口振荡培养 16h 收集菌体，作为原始种子备用.

(2) 种子罐培养 50L 种子罐装液量 80%, pH 调节、营养源投加及温度同前. 将摇瓶种子接入罐内，通气鼓泡，发酵 16h 作为种子压入发酵罐.

(3) 发酵罐培养 500L 发酵罐装液量 80%, pH 、营养添加及温度同前. 10% 接种量，敞口不灭菌，不搅拌，通气鼓泡，发酵 12h 后放入沉淀罐. 此时 COD_{Cr} 去除率 50% –60%, 干酵母获得率 10–12g/L, 出水 pH6–7.

2.1.3 试验结果

(1) 不同培养时间和不同通气量与干酵母获得率的关系 当气水比为 1.3:1, 停留时间在 12–16h 之间时，干酵母获得率基本稳定在 12.5g/L 左右. 气水比低于 1.3:1, 停留时间多于或少于 12–16h 都影响干酵母获得率.

(2) COD_{Cr} 和 BOD_5 去除变化的相互关系见图 3. 图 3 表明当进水 BOD_5 浓度为 16571mg/L, 培养 16h 去除率为 68.96%; COD_{Cr} 去除率为 52.46%.

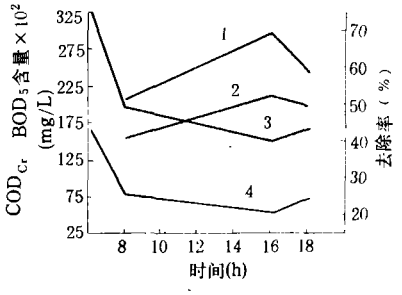

图 3 COD_{Cr} 和 BOD_5 去除变化曲线
1. BOD_5 去除率 2.COD_{Cr} 去除率 3.$CODC_r$ 含量 4.BOD_5 含量

(3) 废水中残糖含量与培养时间之间的关系 柠檬酸发酵后中和废水含有较多的多糖和寡糖，即所谓残糖. 这些残糖微生物很难直接进行生物氧化. 按本试验方法无法完全去除，结果见图 4.

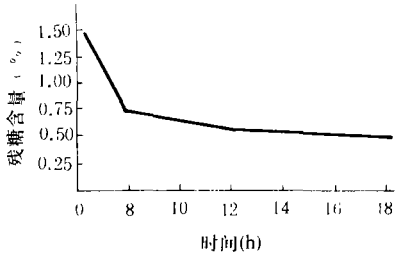

图 4 不同培养时间残糖利用效果

(4) 产品分析结果　将培养得到的酵母菌体烘干粉碎后经北京营养源研究所测定，其营养成分见表 2.

表 2　酵母菌体营养成分

蛋白质 (%)	脂肪 (%)	水分 (%)	维生素 (mg/100g)	
			B_1	B_2
46.58	1.09	4.99	3.77	26.30

除上表营养成分外，还含有 18 种氨基酸，总含量达 39.08%.

(5) 产品成本估算 (元 /t 干酵母) 原辅材料费用 (营养源及其他)270 元，能源费用 (水、电和煤)727 元，其他费用 (折旧、大修、维修、工资及交通、劳保和车间管理费)202.54 元，总计成本：270+727+202.54=1199.54 元 /t 干酵母 (成本估算为 1985 年标准).

表 3　不同停留时间对 COD_{Cr} 去除的影响

序号	PSB 停留时间 (h)	PSB 进水		PSB 出水			PSB 容积负荷 (COD_{Cr}kg/(m^3·d))	平均去除率 (%)
		pH	COD_{Cr} (mg/L)	pH	COD_{Cr} (mg/L)	去除率 (%)		
1	74	5.4	27004.80	10	10554.88	60.91	5.54	
2	74	5.6	27936.00	9.5	11284.48	59.60	5.73	
3	74	5.4	28211.20	8.5	15694.54	44.36	5.79	
4	74	5.0	29548.40	8.0	13023.36	55.92	6.07	
5	74	5.4	27610.80	8.7	13214.90	52.13	5.66	54.58
6	94	5.4	25390.08	9.5	3649.54	85.62	6.51	
7	94	5.8	28503.04	9.5	3269.37	88.52	7.31	
8	94	5.5	25755.84	9.5	4112.35	84.03	6.60	
9	94	5.8	25280.64	9.5	2716.42	89.25	6.48	
10	94	5.5	24330.24	9.5	3395.52	86.04	6.24	86.69
11	120		17934.00		4057.20	77.38	5.75	
12	120		20139.00		2866.50	85.77	6.45	
13	120		18081.00		3307.50	81.72	5.80	
14	120		19551.00		4263.00	78.20	6.27	
15	120		19698.00		5071.50	74.25	6.31	79.46

2.2　PSB-好氧生化法处理柠檬酸二次废水 (培养酵母后的出水) 的试验研究

2.2.1　可溶化试验

利用 PSB 处理高浓度有机废水，先要在处理前经好氧微生物对废水进行可溶化，因 PSB 对大分子物质如淀粉、蛋白质等很难直接利用. 普通好氧微生物能将大分子物质分解为小分子如单糖、低级脂肪酸和氨基酸等，为 PSB 生长繁殖提供合适的营养基质，使更有效去除 COD_{Cr} 和 BOD_5，这是 PSB 法处理高浓度有机废水取得成功的关键之一. 根据试验结果，可溶化时间以 22h 为宜.

2.2.2　PSB 法处理条件试验

(1) PSB 菌种分离筛选及富集方法 (略).

(2) 不同停留时间对 COD_{Cr} 去除的影响

PSB 同化高浓度有机废水需要有足够的反应时间，它比异养微生物的生长繁殖速度慢，为了确定较佳的水力停留时间，保证 PSB 处理系统对 COD_{Cr} 的去除效果，安排了不同停留时间的试验，见表 3.

由表 3 看出不同停留时间内 PSB 对有机物的氧化分解能力不同. 74hCOD_{Cr} 平均去除率仅 54.58%，94h 达到 86.69%，延长至 120h 反而下降至 79.46%. 在此工艺条件下停留时间以 94h 以内为佳.

(3) 不同进水浓度与 COD_{Cr} 去除率的关系

利用 PSB 处理高浓度有机废水与普通好氧生化的区别：PSB 法能承受较高的有机负荷，废水不经稀释而直接进行处理. 本次试验中 PSB 段的进水 COD_{Cr} 浓度是在现有可溶化条件下

得出的结果，见图 5.

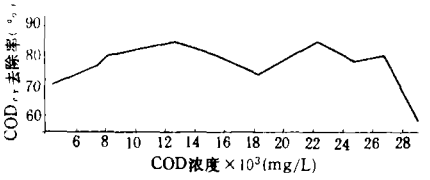

图 5 进水浓度与 COD_{Cr} 去除率的关系

由图 5 可知在相同的条件下，只要 COD_{Cr} 浓度 <28500mg/L, 去除率就可基本稳定在 80% 左右. 说明 PSB 法对高浓度有机废水具有很强的耐受性和代谢能力，以及较高的去除效果.

(4) 不同 PSB 段对 COD_{Cr} 的去除效果

PSB 法处理高浓度有机废水，不是单一的某种 PSB 起主导作用，而是强调 PSB 种群之间及异养细菌群的相互作用. PSB 各槽中 PSB 和异养细菌的种类及数量也大不一样. 处理系统内各槽分解有机物的能力与程度也不尽相同. 从 COD_{Cr} 去除效果看 PSB_4 最高，去除率达 87.28%, PSB_3 次之， PSB_2 优于 PSB_1, 充分证明 PSB 各槽内 PSB 及异养细菌的浓度以及降解有机物的能力是不同的. 所以需要保持 PSB 必要的级数与足够的反应时间，结果见表 4.

表 4 PSB 各槽 COD_{Cr} 去除效果比较 1)

PSB 级数	停留时间 (h)	出水 COD_{Cr} 浓度 (mg/L)	COD_{Cr} 去除率 (%)
PSB_1	36	9813.30	51.93
PSB_2	55	7344.92	63.30
PSB_3	74	4398.75	78.48
PSB_4	94	2587.13	87.28

1) 进水 COD_{Cr} 浓度 20412mg/L, 数据为 7 次平均值

(5)PSB 法对 COD_{Cr} 、 BOD_5 的去除效果

PSB 对有机物的利用范围比较广泛，但也需要有一个适宜的碳氮比，培养饲料酵母后的废水碳氮比值较低，经异养细菌可溶化作用后碳氮比值有了显著提高，为 PSB 提供了较丰富的营养基质. 从 COD_{Cr} 和 BOD_5 的去除效果分析， COD_{Cr} 进水浓度 17241.88mg/L, 出水 3441.25mg/L, 去除率 80%, 而 BOD_5 进水浓度 10512mg/L, 出水 759.58mg/L, 去除率 92.77%, 说明 PSB 对 BOD_5 的利用不受 COD_{Cr} 的影响.

(6)PSB 法对 TVA 的利用情况 经可溶化后， TVA 生成量较多，见图 6.

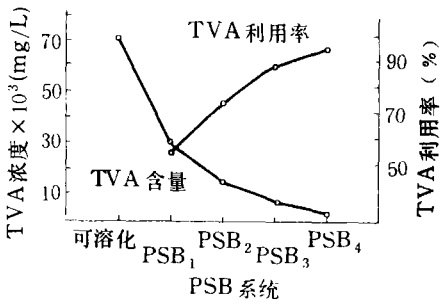

图 6 PSB 法对 TVA 利用情况

试验认为经可溶化后的废水基本满足 PSB 的要求. 进入 PSB 系统后随着时间推移，由于 PSB 生长繁殖，对 TVA 的利用速度加快，TVA 呈急剧下降趋势，而利用率直线上升，几乎耗净，说明了处理系统内 PSB 充分利用的结果.

(7) PSB 段污泥干重及回流比 污泥干重随着 PSB 段的增加，各槽中的污泥浓度也逐渐增加. PSB_1 槽由于进水浓度较高，菌种需边适应边同化，污泥浓度较低. PSB_2 槽较 PSB_1 为高，PSB_3 槽最高，达到 11.50g/L. PSB_4 比 PSB_3 略低，为 10.58g/L. 由于随着基质的消耗，细胞合成速度减缓，所以 PSB_4 槽的污泥比 PSB_3 略有减少.

污泥回流比：为了保持 PSB 法处理系统内 PSB 的数量与优势，需经常进行污泥回流，回流比控制在 10%–20% 即可.

(8) PSB 段对 pH 、温度与营养要求 PSB 对 pH 的适应范围较宽，一般 6 –9, 试验中对进水及 PSB 各槽均未调节 pH. 进水 pH 在 5–6.5, 随着试验的深入，加之 PSB 在降解有机物的过程中具有产碱性，处理系统内 pH 逐渐上升. 虽然上升幅度较大，但对处理效果并无多大影响. pH 变化见图 7.

PSB 生长最适温度 25–35 ℃，本试验水温控制在 30 ℃ ±1 ℃. PSB 对营养的要求比较粗

放，特别是对含氮较低的废水不需添加氮源，试验中没有对 PSB 处理系统添加任何营养物质.

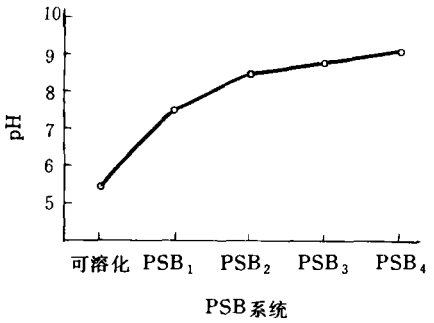

图 7　各槽 pH 变化曲线

(9) PSB 段容积负荷与 COD_{Cr} 去除的关系

通过改变进水 COD_{Cr} 浓度，摸索不同负荷条件下对 COD_{Cr} 去除效果的影响，见图 8.

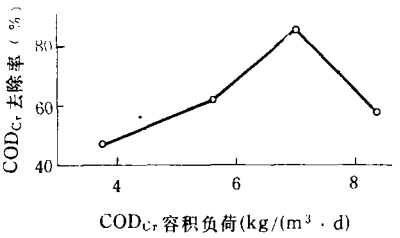

图 8　PSB 段容积负荷与 COD_{Cr} 去除效率关系

由图 8 看出，当 COD_{Cr} 容积负荷由 3.69 增加到 5.61 和 6.98kg/(m^3· d) 时，COD_{Cr} 去除率由 48% 增加到 62% 和 86%，呈逐渐上升并保持在较高水平的趋势. 但当把负荷提高到 8.24kg(m^3· d) 时，去除率则急剧下降至 59%，所以容积负荷应控制在 7kg(m^3· d) 以下，以保证较高的去除效果.

2.3　好氧生化法处理试验

因为 PSB 法出水还有 2000 –4000mg/L 的 COD_{Cr}，不能直接排放. 故采用活性污泥法作为深度处理，使之达标排放.

2.3.1　不同进水浓度和不同停留时间与 COD_{Cr} 去除的关系

PSB 法的出水进入曝气池之前，首先要加 1/5 的生活污水，目的是增加一些营养物质，提高废水的可生化性. 因为柠檬酸废水经过二级(酵母、PSB 法) 生化处理后，剩余的 COD_{Cr} 中难以生化的物质多，在废水中添加少量生活污水再行处理，会有利于活性污泥的生长. 本试验中考察了不同进水浓度和不同停留时间对 COD_{Cr} 去除的影响. 结果见图 9.

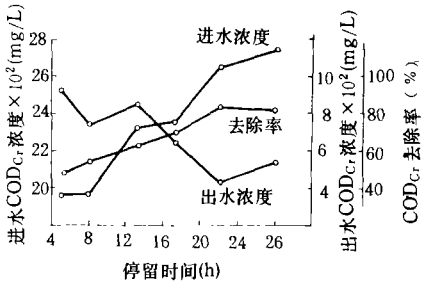

图 9　进水浓度和时间与 COD_{Cr} 去除率的关系

从图 9 看出，停留时间在 5–13h 内，COD_{Cr} 去除率只有 60% 左右；延长至 17–22h 进水浓度也随之增加，而去除率也明显增加到 83.30%，继续延长时间，COD_{Cr} 去除率不但没上升反略有下降. 所以废水中剩余的难以生物降解的物质靠延长处理时间去除是很难实现的. 结果表明进水 COD_{Cr}2600mg/L 左右，停留时间 20h，出水可以达到 GB8978–88 发酵、酿造工业排放标准 (COD_{Cr}450mg/L).

2.3.2　BOD_5 去除效果

活性污泥曝气池对 BOD_5 有较好的去除效果，BOD_5 的平均去除率达 96.33%，结果见表 5.

表 5　BOD_5 平均去除效果

序号	进水 BOD_5 浓度 (mg/L)	出水 BOD_5 浓度 (mg/L)	去除率 (%)
1	1368.85	41.29	96.98
2	576.70	22.99	96.01
3	908.78	41.63	95.42
4	808.40	26.94	96.90
5	1195.75	44.00	96.32
均值	983.70	35.37	96.23

表 5 结果说明 PSB 法出水在添加 1/5 生活污水后，提高了废水可生化性，采用活性污泥法作为进一步处理，对 BOD_5 的去除达到较高水平，出水 BOD_5 平均只有 35.37mg/L.

3 小结

(1) 对高浓度柠檬酸废水采用的全流程综合处理工艺路线是合适的，技术可行，出水 COD_{Cr} 和 BOD_5 均达到 GB8978-88 发酵行业排放标准.

(2) 酵母处理工艺简单，供试酵母菌种在柠檬酸废水中生长繁殖快，适应性强且无毒，适于作单细胞蛋白添加剂.

(3) 酵母发酵周期 12–16h, 废水中只需添加少量氮、磷源. 干酵母获得率 1.0%–1.2%, 蛋白质含量 46.58%, 并含有 18 种氨基酸和 B 族维生素.

(4) PSB 法能承受较高的容积负荷，COD_{Cr} 负荷达到 6kg/(m^3· d) 以上. 对 TVA 有很好的利用效果，利用率达 95% 以上.

(5) 原水 COD_{Cr} 平均按 30000mg/L, BOD_5 按 13000mg/L 计，经酵母 → PSB → 活性污泥三级生化处理后，COD_{Cr} 总去除率达 98% 以上，BOD_5 总去除率达 99% 以上.

(6) 筛选得到了对高浓度有机废水具有较高同化能力的 PSB 混合菌种，并基本掌握了大量培养条件. PSB 菌体蛋白含量高达 67%, 维生素 B_2 、B_{12} 分别为 4mg/100g 、36mg/100g, 并含有 18 种氨基酸. PSB 经急性毒性试验属安全无毒，是很有前途的饲料添加剂.

在排放条件允许时，酵母法或 PSB 法可作为独立处理单元使用.

• 环境信息 •

曝露于低浓度铅会降低婴幼儿智力

据 1979 年开始对生活在澳大利亚皮里港一家铅冶炼厂附近的儿童进行的研究结果表明. 按照智商得分计算，曝露于低浓度铅的婴幼儿的智力，到 7 岁时会下降 5% 之多. 这些儿童中，大约 33% 的人的血铅浓度大于 25μg/dL. 美国疾病控制中心认为 10μg/dL 是一种关系重大的浓度. 由联邦科学与工业研究组织 Peter Baghurst 领导的澳大利亚研究人员发现：婴幼儿期血铅浓度为 10—30μg/dL 的 7 岁儿童的智商，大约比那些血铅浓度较低的幼儿低 5%. 另外，从前曝露于铅的岁数较大的儿童看来难以完成中学学业. 当铅曝露发生在 15 个月至 4 岁时，所产生的后果最为严重.

小康译自 *ES&T*.1993, **27** (1): 8

≪CHINA ENVIRONMENTAL SCIENCE≫
《中国环境科学》英文版简介

≪CHINA ENVIRONMENTAL SCIENCE≫是中国环境科学学会主办的中国环境界高级综合性的英文学术刊物之一，是向海外朋友展示中国环境保护在社会科学和自然科学领域内最新研究成果的窗口.

该刊主要报道中国环境保护的战略思想和环境管理的理论与方法；环境保护政策、法规、标准；经济发展与环境保护；水、气、渣、噪声、恶臭、热、电磁波等的污染防治；区域环境、农业生态环境的综合整治；环境污染与人体健康；环境污染物的监测与分析；全球环境问题等方面的研究. 主要栏目有：科研论文；专题综述；问题讨论；成果应用；调查研究；科技动态；新产品、新材料、新工艺、新技术；环境保护单位介绍等. 热忱地欢迎您投稿. 真诚地欢迎您订阅. 如果您想刊登广告，向国内外介绍贵公司、贵厂生产的产品、仪器、设备. 请来函联系.

≪CHINA ENVIRONMENTAL SCIENCE≫为季刊，每季度末月出版，16 开，100 页，定价 30 元 / 册. ISSN:1003—1189.

编辑部地址：北京西直门内南小街 115 号

邮政编码：100035

电话：655635-15129

电传：222359 NEPA CN

Abstracts

HUAN JING KEXUE Vol.14 No. 3, 1993
Chinese Journal of Environmental Science

Study on a Shortened Nitrification– Denitrification System for the Treatment of Coke-Plant Wastewater. Geng Yanlou et al. (Department of Environmental Engineering, Hebei Institute of Chemical Engineering and Light Industry, Shijiazhuang 050018): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14** (3) 1993, pp.2–6

A shorttened nitrification-denitrification system has been found to have the advantages such as high removal of loading, low COD and NH_3-N concentrations in effluent and less requirement for carbon in denitrification. When the influent COD, NH_3-N and TN concentrations are 1204.8, 274.3 and 443mg/L, respectively (HRT=26.2h), the effluent COD, NH_2-N, NO_3-N and TN are 36.3, 12.1, 9.25, 2.46 and 44.4mg/L, respectively. It was also showed in this paper that the system used in this study indeed followed a shorttened nitrification-denitrication pathway.

Key words: nitrification, denitrification, coke-plant wastewater.

Study on the Biological Treatment of Oganic Wastewater Containing Citric Acid. Rao Handong et al. (Institute of Environmental Protection, North Institute of Design and Research, Ministry of Machinery and Electronics Industry, Shi jiazhuang, 050021): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(3), 1993, pp. 7–12

A stream of wastewater from citric acid production process was treated by using a biological process of the following steps: wastewater from citric acid neutralization→cultivating feed yeast→solubles tank→photosynthetic bacteria(PSB) tank→activated sludge tank. The results from the treatment experiments show that the process is technically feasible. The overall removal of COD_{cr} and BODs from raw wastewater was as high as more than 98%, and their levels in effluent are in compljance with the national standards for wastewater discharge under GB8978-88. The yield of dry yeast from the treatment process is 1.0 — 1.2%, with a protein content of 46.58%. COD_{cr} load of 6kg/(m^3.d)can be treated. The rate of TVA utilized exceeds 95%. The mixed PSB species have been also screened, wich have higher ability of assimilating an organic wastewater of high concentration.

Key words: fermentation wastewater, citric acid, photosynthetic bacterium, single cell protein, biological treatment.

Mathematical Model for Desilicating from Straw Pulp Black Liquor. Zeng Xiangqin et al.(Department of Chemical Engineering, Gui zhou Institute of Technology, Gui yang 550003):*Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(3), 1993,pp. 13–16

Straw pulp black liquor contains a great amount of silicon. Close attention has been paid at home and abroad to the development of desilicating method. With SCA-1 flocculent solution as desilicating agent, the experiment was based on a three-factor, quadratic regression orthogonality design. First taking the solution of sodium silicate as model, then studying quantitatively the relationship between the desilicating rate and the silicon content of the solution, the pH value and the adding amount of flocculent SCA-1, we come to the regression equation(1), which is tested and verified by the reuse of the model black liquor and the straw pulp black liquor, thus the regression equation (2) is obtained that fairly fits the result of the experiment and can be used as the instruction of the desilicating technology of the straw pulp black liquor.

Key words: straw pulp black liquor, silicon, mathematical model.

Identification of the Double Directions Control Model for Environmental-Economic System. Tang Bingyong (Institute of